

В.К. ТИМЧЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,

Н.С. СИТНИК, магістр, НТУ «ХПІ»,

Н.В. ЛИТВИНЕНКО, здобувач, НТУ «ХПІ»

МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ДТА У ТЕХНОХІМКОНТРОЛІ ВИРОБНИЦТВА МИЛА

У статті розглянуто можливість використання методу диференційного термічного аналізу при технохімконтролі виробництва мила. Запропоновано методику вимірювання концентрації жирних кислот в милі за допомогою ДТА та виконано її метрологічну оцінку.

В статье рассмотрена возможность использования метода дифференциального термического анализа при технохимконтроле производства мыла. Предложена методика измерения концентрации жирных кислот в мыле с помощью ДТА и выполнена ее метрологическая оценка.

The article presents the possibility of using of method of the differential thermal analysis at the technical chemical control of productions of soap. The method of measuring of concentration of fatty acids in soap by DTA is suggested and the metrology estimation of this method is executed.

Вступ. В наш час велике значення має вирішення питань щодо покращення споживчих властивостей оліє-жирової продукції, підвищення її якості, а також удосконалення методів контролю.

В миловарному виробництві основним показником якості товарного мила є масова частка жирних кислот у відсотках та якісне число в грамах (масова частка жирних кислот у перерахунку на номінальну масу куска) [1].

Перший показник служить для виявлення ступеня готовності як проміжних (карбонатній масі та мильній основі), так і кінцевих продуктів виробництва мила, а другий – для визначення товарної повноцінності продукту.

Стандартний метод визначення відносної масової частки жирних кислот застосовується обов'язково при аналізі готової продукції, він досить трудомісткий та тривалий за часом (більше 6 год.) [2].

Для поточного контролю за технологічним процесом нерідко користуються негостованими методами – ваговими або об'ємними, з використанням етилового ефіру або без нього.

Вищеназвані методи передбачають використання гостродефіцитних реактивів, необхідні відповідні вимоги техніки безпеки та пожежної безпеки, апаратура та робоче місце лаборанта.

Для отримання інформації щодо будови, складу та властивостей твердих тіл та рідин різної природи, а також фізичних і хімічних процесів, що протікають в них при нагріванні або охолодженні, широкого розповсюдження набувають методи термічного аналізу, зокрема диференційний термічний аналіз (ДТА).

Перспективність впровадження даних методів пов'язана з простою підготовкою проби і проведення аналізу, наглядністю отриманих результатів, відсутністю необхідності у висококваліфікованому персоналі [3].

Теоретичні уявлення щодо методу ДТА. Суть термографії полягає у вивченні фазових перетворень, що здійснюються в системах або індивідуальних речовинах, по супроводжуючих ці перетворення теплових ефектах.

Досліджуваній зразок піддається поступовому нагріванню або охолодженню з безперервною реєстрацією температури.

У разі виникнення в речовині будь-якого перетворення, відразу змінюється швидкість його нагрівання або охолодження за рахунок поглинання (виділення) тепла.

Зміни швидкості нагріву (охолодження), що реєструються тим або іншим способом, дозволяють: визначати в розчинах або сплавах залежність температур фазових змін від складу; знаходити в механічних сумішах наявність тих або інших речовин по характерних для них температурах дисоціації, або розкладання, або іншого роду фазових перетворень [4].

У першому випадку користуються класичним методом термічного аналізу; у другому – методом фазової характеристики сумішей.

Для проведення ДТА-експерименту у малогабаритний тигель поміщається досліджуваній зразок.

У інший тигель – речовина, що не піддається перетворенню в досліджуваному діапазоні температур (еталон). Обидва тиглі поміщаються в піч і нагріваються за лінійним законом із заданою швидкістю.

Вимірюється різниця температур між зразком і еталоном (диференційна температура) і температура зразка.

Якщо перетворень зразка не відбувається, його температура і температура еталону змінюються відповідно до зміни температури печі, і диференційна температура є постійною величиною.

Якщо відбувається перетворення зразка з поглинанням (ендотермічна реакція) або виділенням тепла (екзотермічна реакція), то утворюються залом на кривій ДТА, що характеризують перетворення зразка (піки).

Перетворення зразка, що відбувається під впливом зовнішньої температури, викликають зміну температури зразка.

Реєстрація і відповідна обробка цих змін дозволяє отримати інформацію про якісні і кількісні характеристики досліджуваної речовини [5].

Проведено термічний аналіз кускового мила, вивчено поліморфізм пальмітоїлстеароїлолеоїлгліцерину та ін. При термічному аналізі кускового мила визначено характеристики різних кристалічних фаз, раніше знайдених методом дифракції рентгенівських променів [6].

Трудомісткість та тривалість аналізу щодо визначення масової концентрації жирних кислот в товарних милах та їх проміжних продуктах не дозволяє отримати оперативну інформацію, необхідну для дотримання норм технологічного режиму, що, в свою чергу, викликає необхідність використання негостованих методів аналізу, що відрізняються низькою точністю. Уникнути даних недоліків дозволяють методи термічного аналізу, зокрема ДТА.

Мила (калієві та натрієві солі жирних кислот) отримують нейтралізацією їх гідроксидами лужних металів, при цьому реакційна вода утворюється в еквімолярному співвідношенні до жирних кислот.

Визначивши кількість вологи, можна побічно обчислити і вміст жирних кислот. Визначення вмісту жирних кислот в милі за методом ДТА засновано на реєстрації теплового ефекту фазового перетворення мила, пов'язаного із втратою вологи в умовах програмованого впливу температури.

Мета дослідження – оцінити можливість застосування методу ДТА для вимірювання вмісту жирних кислот в товарному милі та його проміжних продуктах.

Згідно з поставленою метою вирішувались наступні задачі: визначення масової частки жирних кислот стандартним методом, отримання термографічних кривих та розрахунків масової частки жирних кислот за допомогою методу ДТА, порівнювальна оцінка отриманих результатів, метрологічна оцінка методики виконання вимірювань масової частки жирних кислот в милі за допомогою ДТА.

Об'єктами дослідження були зразки товарних мил: господарське (групи I, II, III); туалетне мило («Екстра», «Дитяче», «Спеціальне» двох видів: з дезінфікувальними, лікувальними – профілактичними добавками та нейтральне); рідкі мила (спеціальне калійне, господарське вищого і першого ґатунку).

Результати визначення масової частки жирних кислот у зазначених зразках мил за стандартним методом [2] представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Масова частка жирних кислот у милі за стандартним методом

Найменування мила	Масова частка жирних кислот, %			
	1	2	3	Середнє арифметичне значення
Господарське мило				
- 1 групи	69,9	69,8	70,0	69,9
- 2 групи	68,6	68,1	68,2	68,3
- 3 групи	63,4	63,5	63,6	63,5
Туалетне мило				
- Екстра	77,6	78,1	78,0	77,9
- Дитяче	74,1	73,9	74,0	74,0
- Спеціальне:				
- з дезінфікувальними, лікувально-профілактичними добавками	73,5	74,0	73,9	73,8
- нейтральне	73,7	74,2	73,8	73,9
Рідке мило				
- Спеціальне калійне	40,1	39,7	39,9	39,9
- Господарське:				
- вищий гатунок	60,0	59,8	60,2	60,0
- перший гатунок	40,0	40,2	39,5	39,9

Умови виконання ДТА-експерименту були наступними:

- маса наважки досліджуваного зразка – 20 – 40 мг;
- швидкість нагрівання печі – 0,5 – 0,55 °C/с;
- інтервал температур – 20 – 200 °C.

Експериментальні термограми одержано за допомогою інформаційно-вимірювального комплексу «Карат» (м. Самара, Росія). Термін часу, необхідний для одного визначення, складає 15 – 20 хв. Для обробки результатів вимірювань будується калібровочна таблиця, для чого за серією ДТА-експериментів зразків мила з відомим та різним вмістом жирних кислот встановлюють градуїровочну характеристику. Для цього визначають площу термографічного піку в кожному експерименті. Потім з рівняння:

$$K=S/m, \quad (1)$$

де K – питома площа піку; m – наважка зразка мила, г; S – площа термографічного піку розраховують значення K_i (i – номер експерименту).

Формують таблицю залежності K_i від F_i (F_i – маса жирних кислот в i -му експерименті, %). Припустивши, що K описується поліномом першого порядку:

$$K = a + b \cdot F \quad (2)$$

Розраховують за даними складеної таблиці за допомогою методу найменших квадратів коефіцієнти a та b .

Користуючись отриманою залежністю, формують калібровочну таблицю, в яку заносять розраховані значення K та відповідні їм значення в робочому діапазоні концентрацій (20 – 80 %). Концентрацію жирних кислот в мас. % в милі розраховують за даними експерименту із застосуванням формули (1) та калібровочної таблиці (табл. 1) за допомогою комп'ютера.

Результати вимірювань за методом ДТА значень масової частки жирних кислот у досліджуваних зразках мил наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Масова частка жирних кислот у милі за методом ДТА

Найменування мила	Масова частка жирних кислот, %			
	1	2	3	Середнє арифметичне значення
Господарське мило				
- 1 групи	69,9	70,1	70,0	70,0
- 2 групи	68,5	68,9	68,4	68,6
- 3 групи	64,0	63,4	64,0	63,8
Туалетне мило				
- Екстра	77,6	78,1	78,0	77,9
- Дитяче	73,9	74,1	74,0	74,0
- Спеціальне:				
- з дезінфікувальними, лікувально-профілактичними добавками	73,9	73,5	73,7	73,7
- нейтральне	74,2	74,0	73,5	73,9
Рідке мило				
- Спеціальне калійне	39,6	40,1	39,7	39,8
- Господарське				
- вищий гатунок	60,2	59,7	59,5	59,8
- перший гатунок	39,8	39,9	40,3	40,0

Висновки.

Представлені в таблицях 1 і 2 дані свідчать про те, що розраховані за кривими ДТА результати щодо масової частки жирних кислот у милах корелюються з результатами, отриманими стандартним методом, отже, метод ДТА прийнятний для здійснення контролю за якістю мила.

За експериментальними даними розроблено проект «Методики виконання вимірювань концентрації жирних кислот у милі термографічним методом» та виконано метрологічну оцінку методики.

Сумарна похибка вимірювання складає 8,33%.

Використання ДТА дозволить повністю виключити хімічні реактиви при визначенні вмісту жирних кислот.

В більш широкому інтервалі температур (до 600 °С) для мил різного складу реєструється від двох до трьох додаткових піків з різними значеннями екстремальних точок.

Фундаментальне вивчення (теоретичне опрацювання та ідентифікація їх за допомогою індивідуальних речовин) цих фізико-хімічних перетворень, можливо, дозволить спростити методики аналізу й інших показників мила.

Список літератури: 1. Мило туалетне тверде. Загальні технічні умови: ДСТУ 4537:2006. – [Чинний від 2007-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 10 с. – (Національний стандарт України). 2. Мыло хозяйственное твердое и мыло туалетное. Правила приемки и методики выполнения измерений: ГОСТ 790-89. – [Дата введения 01.01.90]. – М.: Стандартиформ, 1990. – 14 с. – (Межгосударственный стандарт). 3. Полянский К.К. Дифференциальный термический анализ пищевых жиров / К.К. Полянский, С.Л. Снегирев, О.Б. Рудаков. – М.: ДеЛи Принт, 2004. – 85 с. 4. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 395с. 5. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений / Ю.Н. Сазанов. – Л.: Наука, 1991. – 135с. 6. Кафиев Н.М. Теплофизические характеристики мыл / Н.М. Кафиев, А.С. Панин // Масло-жировая промышленность. – 1987. – № 5. – С. 20 – 24.

Надійшла до редколегії 19.10.11